UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL — FACULTÉ DES SCIENCES
Laboratoire de chimie physique. — Prof. A. BERTHOUD

Recherches sur la cinétique des réactions des halogènes avec le mésoxalate de sodium ou l'acide mésoxalique

et sur quelques propriétés de cet acide

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Max CRUCHAUD

Chimiste diplômé de l'Université

Assistant au laboratoire de chimie physique

LE LANDERON
IMPRIMERIE W. HENRY
1941

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555008_0002

UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL — FACULTÉ DES SCIENCES
Laboratoire de chimie physique. — Prof. A. BERTHOUD

Recherches sur la cinétique des réactions des halogènes avec le mésoxalate de sodium ou l'acide mésoxalique

et sur quelques propriétés de cet acide

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Max CRUCHAUD
Chimiste diplômé de l'Université
Assistant au laboratoire de chimie physique

LE LANDERON
IMPRIMERIE W. HENRY
1941

2689

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les professeurs Marcel de MONTMOLLIN, Henri RIVIER et Adrien JAQUEROD, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

La présente thèse a été préparée sous la direction du regretté professeur Alfred BERTHOUD, décédé le 2 juin 1939.

NEUCHATEL, *le 13 juillet 1939.*

Le doyen : ARGAND.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A la mémoire du professeur Alfred BERTHOUD
dont je conserve un souvenir reconnaissant.

Recherches sur la cinétique des réactions des halogènes avec le mésoxalate de sodium ou l'acide mésoxalique

et sur quelques propriétés de cet acide

La cinétique de l'action des halogènes sur l'acide mésoxalique ou ses sels n'a donné lieu, jusqu'ici, à aucune recherche. Il nous a paru intéressant d'en faire l'étude ; c'est l'objet principal du présent travail.

Nous avons, en outre, déterminé les deux constantes de dissociation électrolytique de l'acide, et étudié son spectre d'absorption.

Préparation des substances étudiées

Le mésoxalate de sodium, utilisé dans nos recherches et pour la préparation de l'acide mésoxalique, a été préparé selon les indications de Conrad et Reinbach [1]).

Dans une solution de 208 gr. d'acide malonique dans 200 cm^3 d'acide chlorhydrique dilué, on laisse couler, goutte à goutte, 640 gr. de brome. La masse est agitée et maintenue à 0°. Il se forme de l'acide dibromomalonique qui se précipite presque complètement. Il est filtré et fortement essoré. On l'introduit ensuite, par petites quantités, dans une solution de 400 gr. d'hydroxyde de sodium dans 1200 cm^3 d'eau refroidie constamment et agitée [2]). Après dissolution

---

[1]) B., **35**, 1817 (1902).

[2]) Il est plus commode d'opérer avec une solution concentrée d'acide dibromomalonique qu'on laisse couler peu à peu d'un entonnoir à robinet dans l'alcali. Il convient alors de la préparer peu avant l'emploi. Une telle solution, qui avait été conservée pendant quelques heures à l'obscurité et à la température ordinaire, n'a pu être utilisée, le gaz carbonique qui s'en dégageait avec effervescence était l'indice de la décomposition de l'acide.

complète, toute la masse est chauffée au bain-marie pendant 3 heures. Le mésoxalate de sodium se précipite, et, après refroidissement, il est filtré, lavé avec de l'acide acétique dilué, puis plusieurs fois avec de l'eau. Il a été enfin recristallisé trois fois.

Sa teneur en sodium, déterminée par PRÜSSE [1]) correspond à la formule $C_3O_5Na_2$, H_2O. Cependant, cet auteur donne la formule $C_3O_5Na_2$, $2\,H_2O$. Les résultats de dosages de sodium que nous avons effectués concordent avec ceux de PRÜSSE. Le mésoxalate de sodium cristallise donc avec une molécule d'eau.

Chauffé à 100° — 105°, il ne perd pas son eau de cristallisation et, vers 150°, il commence à se décomposer en brunissant.

Sa solubilité dans l'eau n'est que de 4,2 gr. dans 100 cm^3 à 23°. [2])

Le mésoxalate de potassium est notablement plus soluble et, préparé par la même méthode, il n'a pas été obtenu pur; il contenait encore du bromure de potassium après trois recristallisations.

Le mésoxalate de baryum, précipité par l'action du chlorure de baryum sur une solution de mésoxalate de sodium, a été filtré, lavé et séché à 30° — 40°.

Les résultats de dosages de baryum confirment la formule C_3O_5Ba, $1{,}5\,H_2O$ établie par BÖTTINGER [3]).

Ce sel perd une demi-molécule d'eau à 105°, ainsi que l'avait déjà constaté BÖTTINGER. A 135° — 140°, il brunit et se décompose.

Cette stabilité des hydrates des mésoxalates de sodium et de baryum avec une molécule d'eau tend à faire penser qu'il s'agit ici d'une molécule d'eau de constitution et non de cristallisation. Le mésoxalate de sodium aurait alors la formule $COONa.C(OH)_2 \cdot COONa$ et celui de baryum $(HO)_2C:(COO)_2Ba$.

L'acide mésoxalique a été obtenu en faisant agir de l'acide sulfurique sur le mésoxalate de baryum. Une suspension de ce sel, très finement pulvérisé et en léger excès, dans de l'acide sulfurique

---

[1]) A., **416**, 239 (1918).
[2]) CONRAD et REINBACH, loc. cit.
[3]) A., **203**, 139 (1880).

dilué a été agitée pendant plusieurs heures. Il convient de faire cette opération à une température ne dépassant pas 40°, car l'acide mésoxalique se décompose à chaud. On filtre le sulfate de baryum et on concentre la solution sous pression réduite, à 25° — 30°. La masse sirupeuse obtenue finalement est versée dans un cristallisoir placé dans un dessicateur à chlorure de calcium.

L'acide mésoxalique se sépare peu à peu en petites aiguilles. Il a été ensuite recristallisé une fois de la même manière, et une dernière fois dans de l'éther purifié par distillation sur du sodium. Il fond à 121°, comme l'indique Denis [1]).

Action des halogènes sur le mésoxalate de sodium ou l'acide mésoxalique

Une expérience effectuée avec une solution de mésoxalate de sodium et du brome en excès, a montré qu'une molécule de mésoxalate réagit avec deux molécules de brome.

Comme on pouvait s'y attendre, la réaction se fait donc d'après l'équation :

$$C_3O_5Na_2 + 2\,Br_2 + H_2O \longrightarrow 2\,BrNa + 2\,BrH + 2\,CO_2.$$

Cette réaction est ralentie par les ions H·, et, avec l'acide mésoxalique, l'iode et le brome réagissent très lentement à la température ordinaire. D'autre part, le chlore agit très rapidement sur le mésoxalate, même à 0°. Aussi, les mesures ont-elles été faites avec des solutions de mésoxalate dans les cas de l'iode et du brome, et avec des solutions d'acide mésoxalique dans le cas du chlore.

L'action de la lumière n'a pu être étudiée que sur la réaction avec le brome.

---

[1]) Am., **38**, 586 (1907).

Action de l'iode sur le mésoxalate de sodium

Réaction thermique

A la température ordinaire, la réaction est très lente. L'étude en a été faite à 80°, température à laquelle la vitesse devient mesurable dans de bonnes conditions.

Les flacons contenant les solutions étudiées étaient maintenus à l'obscurité dans un thermostat dont la température ne variait pas de plus de 0°,2 dans le cours d'une expérience.

Les prélèvements pour les titrages ont été en général de 10 cm³. Le contenu des pipettes était versé dans 20 cm³ d'eau froide et l'iode immédiatement titré par du thiosulfate 0,005 n.

Pour maintenir la concentration des ions H· à peu près constante, malgré la formation de l'acide iodhydrique, les solutions ont été tamponnées par des mélanges d'acide acétique et d'acétate de sodium. Ces deux corps ont été purifiés comme on le verra à propos de l'action du brome.

Le tableau I contient les résultats concernant l'influence de l'acidité sur la vitesse de la réaction.

Dans chacune des solutions étudiées, la concentration des ions H· est donnée par la relation :

$$[H^{\cdot}] = K \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^{\cdot}]} = 1{,}4 \cdot 10^{-5} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^{\cdot}]} .$$

Les constantes de vitesses k_1 ont été calculées au moyen de la formule des réactions monomoléculaires :

$$k_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} .$$

Dans les tableaux de résultats, a - x est représenté par le nombre de cm³ de thiosulfate 0,005 n utilisés dans chaque titrage.

Tableau I.

Solution : I_2 0,005 n. IK 0,05 n. $C_3O_5Na_2$ 0,025 m. Température 80°.

[H·]	Temps minutes	I		II		$k_1 \cdot 10^4$
		a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	moyenne
	0	10,15		10,02		
			55,3		54,2	
0,2 K	30	8,60		8,52		53,5
			54,2		52,8	et
	70	6,93		6,90		53,5
CH_3COOH 0,2 n.			50,7		51,6	
CH_3COONa 1,0 n.	130	5,10		5,06		**53,5**
			53,9		55,5	
	200	3,50		3,43		
	0	10,10		10,15		
			29,5		30,4	
0,4 K	60	8,46		8,46		30,2
			29,0		29,7	et
	140	6,71		6,67		30,6
CH_3COOH 0,4 n.			30,9		30,9	
CH_3COONa 1,0 n.	240	4,93		4,90		**30,4**
			31,3		31,6	
	370	3,28		3,25		
	0	10,06		10,30		
			18,0		18,3	
1,0 K	80	8,71		8,90		18,5
			16,3		16,1	et
	180	7,40		7,58		18,3
CH_3COOH 1,0 n.			17,7		17,7	
CH_3COONa 1,0 n.	300	5,98		6,13		**18,4**
			22,1		21,0	
	500	3,84		4,03		
	0	9,98		10,00		
			11,3		11,3	
2,0 K	150	8,43		8,44		11,5
			11,3		11,2	et
CH_3COOH 2,0 n.	330	6,88		6,90		11,4
CH_3COONa 1,0 n.			11,9		11.7	
	530	5,40		5,46		**11,5**
	0	9,70		9,78		10,1
4,0 K			10,4		10,6	et
	180	8,05		8,07		10,1
CH_3COOH 2,4 n.			9,8		9,7	
CH_3COONa 0,6 n.	390	6,55		6,55		**10,1**

Les résultats de deux essais à blanc effectués plus tard sont consignés dans le tableau II. Ils montrent qu'à 80°, l'iode réagit avec un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium, avec une vitesse non négligeable par rapport à celle de la réaction de l'iode sur le mésoxalate.

Tableau II.

Température 80°.

Temps minutes	Solution : I_2 0,005 n. IK 0,05 n. CH_3COOH 1,0 n. CH_3COONa 1,0 n.				Même solution + $C_3O_5Na_2$ 0,05 m.	
	I		II			
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,74		9,65		10,10	
		3,2		3,0		16,5
180	9,19		9,12		7,50	
		2,3		1,7		
1080	7,47		7,80			

Toutes les expériences ultérieures ont été effectuées avec des solutions tamponnées par des mélanges de phosphates monosodique et bisodique.

En raison de la difficulté qu'il y a à connaître exactement, dans nos solutions, les variations de la concentration des ions H·, quand varient les rapports PO_4Na_2H / PO_4NaH_2 et PO_4NaH_2 / PO_4H_3, les mesures relatives à l'influence de l'acidité n'ont pas été répétées.

Bien que les résultats donnés dans le tableau I soient entachés d'erreur en ce qui concerne la réaction que nous étudions, on peut noter que la vitesse de la réaction varie moins rapidement que la concentration des ions H·. Quand l'acidité croît, son influence tend à devenir insensible. La vitesse devient environ 1,8 fois plus faible quand la concentration des ions H· passe de 0,2 K à 0,4 K et seulement 1,1 fois plus faible de 2,0 K à 4,0 K.

Tableau III.

Solution : $C_3O_5Na_2$ 0,025 m. IK 0,10 n. PO_4NaH_2 0,10 m. PO_4Na_2H 0,10 m.

Température 80°.

I_2 0,0025 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	10,20		10,08	
		103,2		102,7
20	8,30		8,21	
		102,3		103,4
50	6,11		6,02	
		105,5		104,8
90	4,11		3,96	

I_2 0,0050 n.					
Temps minutes	I		Temps minutes	II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$		a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	10,17		0	9,50	
		96,5			96,8
15	8,80		20	7,83	
		97,9			97,0
30	7,60		50	4,64	
		97,9			98,8
50	6,25		80	3,45	
		98,6			
80	4,65				

I_2 0,0100 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	20,10		20,14	
		92,2		91,7
20	16,72		16,77	
		91,3		88,7
50	12,72		12,85	
		89,8		89,8
90	8,88		8,97	

I_2	0,0025 n.	0,0050 n.	0,0100 n.
k_1 moy. $\cdot 10^4$.	103,6 et 103,6	97.8 et 97,6	91,3 et 90,1
	103,6	97,7	90,7
Rapports . .	1,06	1,08	

Les résultats groupés dans le tableau III montrent que la vitesse de la réaction est à peu près proportionnelle à la concentration de l'iode.

Cependant, la valeur du coefficient k_1 croît un peu quand la concentration initiale de l'iode passe de 0,01 n. à 0,0025 n. Il est à remarquer que, par suite de la réaction pratiquement complète $I_2 + I' \rightarrow I_3'$, la concentration des ions I' passe alors de 0,0950 n. à 0,0988 n , et que, si elle était constante, l'accroissement de k_1 serait encore plus fort.

Pendant le cours de la réaction, la concentration de l'iodure augmente et celle du mésoxalate diminue, dans une proportion assez forte, surtout quand la concentration de l'iode est égale à 0,01 n. ; on constate néanmoins, sauf dans ce dernier cas, un léger accroissement de la valeur de k_1. Il est peu marqué dans les résultats contenus dans le tableau I. Par contre, dans le tableau IV, il s'observe nettement dans les résultats relatifs aux expériences faites avec les concentrations de mésoxalate les plus fortes. Dans le tableau V, il est particulièrement marqué, et d'autant plus que la concentration de l'iodure de potassium est plus grande. La valeur de k_1 croît de façon très prononcée quand la concentration de l'iodure est égale à 0,4 n. ; le coefficient de vitesse des réactions semimoléculaires, $k_{1/2}$, est presque constant, mais présente toutefois aussi un accroissement.

D'après les résultats réunis dans le tableau IV, on voit que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du mésoxalate.

Le tableau V contient les résultats relatifs à l'influence de la concentration de l'iodure.

Pour les concentrations étudiées, la vitesse de la réaction varie en raison inverse de $[I']^p$ où p est un nombre variable, compris entre 1 et 2. Quand la concentration de l'iodure décroît de 0,4 n. à 0,05 n., cet exposant va en croissant de 1,15 à 1,72.

Tableau IV.

Solution : I_2 0,005 m. IK 0,10 n. PO_4NaH_2 0,10 m. PO_4Na_2H 0,10 m.

Température 80°.

$C_3O_5Na_2$ 0,0125 m.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	8,93		9,65	
40	7,27	51,4	7,89	50,5
90	5,62	51,6	6,14	50,2
150	4,12	51,8	4,55	50,0
230	2,72	51,8	3,05	50,0

$C_3O_5Na_2$ 0,0250 m.					
Temps minutes	I		Temps minutes	II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$		a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	10,17		0	9,50	
15	8,80	96,5	20	7,83	96,8
30	7,60	97,9	50	4,64	97,0
50	6,25	97,9	80	3,45	98,8
80	4,65	98,6			

$C_3O_5Na_2$ 0,050 m.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	10,10		10,02	
10	8,36	189,4	8,33	185,0
20	6,93	187,8	6,91	186,8
32	5,55	185,0	5,49	192,0
47	4,18	189,4	4,15	186,8

$C_3O_5Na_2$ . .	0,0125 m.	0,0250 m.	0,050 m.
k_1 moy. $\cdot 10^4$.	51,6 et 50,2	97,8 et 97,6	187,9 et 187,7
	50,9	97,7	187,8
Rapports . .	1,92	1,92	

Tableau V.

Solution : I_2 0,005 n. $C_3O_5Na_2$ 0,025 m. PO_4NaH_2 0,10 m.
Température 80°. PO_4Na_2H 0,10 m.

IK 0,40 n.						
Temps minutes	I			II		
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	$k_{1/2} \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	$k_{1/2} \cdot 10^4$
0	9,34			9,37		
		14,0	40,6		13,5	39,4
150	7,57			7,65		
		18,0	46,2		16,8	43,6
300	5,78			5,95		
		21,8	48,2		21,7	48,6
450	4,05			4,30		

IK 0,20 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	10,04		10,04	
		31 0		30,5
50	8,60		8,62	
		29,5		29,9
115	7,10		7,10	
		31,4		30,9
185	5,70		5,72	

IK 0,10 n.					
Temps minutes	I		Temps minutes	II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$		a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	10,17		0	9,50	
		96,5			96,8
15	8,80		20	7,83	
		97,9			97,0
30	7,60		50	4,64	
		97,9			98,8
50	6,25		80	3,45	
		98,6			
80	4 65				

IK 0,050 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,82		9,95	
		323		325
5	8,35		8,46	
		323		325
11	6,88		6,96	
		332		332
18	5,45		5,52	
		327		327
26	4,20		4,25	

IK	0,40 n.	0,20 n.	0,10 n.	0,050 n.
	Valeur initiale			
k_1 moy. $\cdot 10^4$.	(14,0) et (13,5)	30,6 et 30,4	97,8 et 97,6	327 et 327
	(13,7)	30,5	97,7	327
Rapports		2,22	3,19	3,35

Tableau VI.

Solution : I_2 0 005 n. IK 0,10 n. PO_4NaH_2 0,10 m.
$C_3O_5Na_2$ 0,025 m. PO_4Na_2H 0,10 m.

70°				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	10,02		10,08	
		27,9		28,4
60	8,46		8,47	
		28,7		28,9
130	6,92		6,92	
		29,5		28,8
200	5,63		5,66	

80°					
Temps minutes	I		Temps minutes	II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$		a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	10,17		0	9,50	
		96,5			96,8
15	8,80		20	7,83	
		97,9			97,0
30	7,60		50	4,64	
		97,9			98,8
50	6,25		80	3,45	
		98,6			
80	4,65				

Température. . .	70°	80°
k_1 moy. $\cdot 10^4$ . . .	28,7 et 28,7	97,7 et 97,5
	28,7	97,6

Dans le tableau VI sont consignés les résultats des mesures effectuées à 70° et à 80°, qui permettent de calculer la valeur du coefficient thermique. On trouve :

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{97,6}{28,7} = 3,40 \quad .$$

Discussion des résultats

Les résultats qui viennent d'être exposés paraissent indiquer que la réaction se fait simultanément selon deux processus, et qu'elle est due à la fois à l'action de l'acide hypoiodeux et à celle de l'iode atomique, comme l'action de l'iode sur l'oxalate de potassium [1]).

En appliquant la loi d'action de masse aux équilibres

$$I_2 \longleftrightarrow 2\,I \quad , \quad I_2 + I' \longleftrightarrow I_3' \quad \text{et} \quad I_2 + H_2O \longleftrightarrow IOH + I' + H^{\cdot},$$

on obtient les égalités :

$$[I_2] = K_1\,[I]^2 \qquad\qquad [I_2]\cdot[I'] = K_2\,[I'_3]$$

$$[I_2] = K_3\,[IOH]\cdot[H^{\cdot}]\cdot[I']$$

d'où l'on tire :

$$[I_2] = K_2\,\frac{[I_3']}{[I']} \qquad\qquad [I] = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}\,\frac{[I_3']}{[I']}}$$

$$[IOH] = \frac{1}{K_3}\cdot\frac{[I_2]}{[I']\cdot[H^{\cdot}]} = \frac{K_2}{K_3}\cdot\frac{[I_3']}{[I']^2\cdot[H^{\cdot}]}$$

Si l'on admet que l'iode atomique et l'acide hypoiodeux agissent sur le mésoxalate et que cette première phase de la réaction est suivie de phases plus rapides, la vitesse de la réaction est donnée par la relation :

$$\frac{dx}{dt} = [C_3O_5'']\,(\,k_{1/2}\,[I] + k_1\,[IOH]\,) =$$

$$= [C_3O_5'']\left(\,k_{1/2}\sqrt{\frac{K_2}{K_1}\cdot\frac{[I_3']}{[I']}} + k_1\,\frac{K_2}{K_3}\cdot\frac{[I_3']}{[I']^2\cdot[H^{\cdot}]}\,\right).$$

On conçoit ainsi que, si la concentration des ions I' est suffisamment faible, le second terme entre parenthèses est prédominant; la vitesse varie alors en raison inverse de [I'] affecté d'un exposant voisin de 2. A mesure que la concentration de l'iodure croît, le

---

[1]) A. Berthoud et H. Bellenot, J. Chim. phys. **21**, 308 (1924); Griffith et Mc Keown, Faraday **28**, 752 (1932); A. Berthoud, Helv. **16**, 393 (1933).

second terme diminue plus rapidement que le premier, et l'influence de cette concentration devient de plus en plus faible. Ces conclusions sont d'accord avec les faits observés.

D'autre part, d'après l'expression de la vitesse donnée ci-dessus, l'ordre de la réaction, relativement à l'iode, doit être inférieur à l'unité et tendre vers une demi quand la concentration de l'iodure croît. C'est ce que l'on constate effectivement. Pourtant, dans la solution la plus concentrée en iodure (0,40 n), l'ordre de la réaction semble être un peu inférieur à une demi.

Enfin, la formule ci-dessus s'accorde aussi avec le fait que la vitesse de la réaction est retardée par les ions $H^{\cdot}$, mais varie moins rapidement que leur concentration, et d'autant plus faiblement que celle-ci est plus grande ; c'est, en effet, le premier terme entre parenthèses qui devient alors prédominant.

Il est plausible d'admettre que le mécanisme de l'action de l'iode atomique sur le mésoxalate de sodium est analogue à celui qui a été proposé pour rendre compte de la marche de la réaction de l'iode avec l'oxalate de potassium [1]).

On aurait ainsi :

$$I_2 \longleftrightarrow 2\,I \qquad \text{et} \qquad I_2 + I' \longleftrightarrow I_3' \,,$$

$$C_3O_5'' + I \Longrightarrow I' + C_3O_5'$$
$$C_3O_5' + I_2 \Longrightarrow I + I' + (C_3O_5)$$
$$(C_3O_5) + I_2 + H_2O \Longrightarrow 3\,CO_2 + 2\,I' + 2\,H^{\cdot}$$

L'existence du corps C_3O_5 est évidemment très problématique. S'il se forme, il est possible que dans les dernières phases, très rapides, de la réaction, il soit immédiatement oxydé en gaz carbonique, selon la dernière des équations ci-dessus.

Action de la lumière

Le dispositif expérimental utilisé permettait de placer la source lumineuse (lampe Philips de 1500 bougies), à une distance minimale de 20 cm. de la cuve contenant les solutions étudiées.

Les expériences ont été faites en lumière blanche.

---

[1]) A. Berthoud et H. Bellenot, loc. cit.

Nous avons cherché à réaliser des conditions telles que la vitesse de la réaction thermique soit aussi faible que possible par rapport à celle de la réaction photochimique, sans que, cependant, cette dernière soit trop lente. A cet effet, dans deux expériences, la température a été abaissée à 20° ou 40°. Des mesures ont aussi été faites, à 50°, dans deux solutions plus concentrées en iodure, et dont l'une contenait, en outre, environ 2,5 fois plus d'ions $H^{\cdot}$.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau VII.

Tableau VII.

Solution : I_2 0,00 5 n. IK 0,05 n. PO_4NaH_2 0,10 m.
$C_3O_5Na_2$ 0,025 m. PO_4Na_2H 0,10 m.

20°					40°				
Temps	Lumière		Obscurité		Temps	Lumière		Obscurité	
minutes	a - x	Δ x	a - x	Δ x	minutes	a - x	Δ x	a - x	Δ x
0	9,98	0,08	10,07	0,03	0	9,60	0,29	9,67	0,08
120	9,90		10,04		130	9,31		9,59	

Solution : I_2 0,005 n. IK 0,10 n. Température 50°.
$C_3O_5Na_2$ 0,025 m.

PO_4NaH_2 0,10 m. PO_4Na_2H 0,10 m.					PO_4NaH_2 0,28 m. PO_4Na_2H 0,12 m.				
Temps	Lumière		Obscurité		Temps	Lumière		Obscurité	
minutes	a - x	Δ x	a - x	Δ x	minutes	a - x	Δ x	a - x	Δ x
0	9,70	1,80	9,74	0,78	0	10,03	3,31	10,10	1,84
460	7,90		8,96		440	6,72		8,26	

Comme on le voit, l'action de l'iode sur le mésoxalate de sodium est très peu sensible à la lumière.

Aussi, l'étude de la réaction photochimique n'a-t-elle pas été poursuivie.

Action du brome sur le mésoxalate de sodium

Réaction thermique

Les solutions étudiées contenaient des mélanges d'acide acétique et d'acétate de sodium, de sorte que l'acidité restait à peu près constante pendant le cours de la réaction.

Deux séries de mesures, destinées à déterminer l'influence de l'acidité, ont été effectuées à 0°, (solutions les moins acides), et à 30°, (mélanges les plus acides, dans lesquels la réaction à 0° est très lente).

Les valeurs de k_1, (coefficient de vitesse des réactions monomoléculaires), ainsi obtenues, subissaient une décroissance très marquée au début de la réaction, puis restaient sensiblement constantes.

La recherche des causes de cette décroissance de k_1 a conduit à la constatation que l'acide acétique et l'acétate de sodium employés contenaient des impuretés, (vraisemblablement de l'acide formique ou du formiate de sodium), qui sont détruites par l'action des halogènes ou du permanganate de potassium.

L'acide acétique fut donc purifié par ébullition prolongée, en présence de permanganate de potassium, suivie d'une distillation. De l'acétate de sodium a été ensuite préparé par action de cet acide sur du carbonate de sodium purissimum.

La série des mesures faites à 0° a été répétée en employant cet acide et ce sel ainsi purifiés, et sur lesquels le brome est sans action à 0° et à 30°, (tableau VIIIa). Elles ne présentent plus, au début de la réaction, la forte diminution de vitesse primitivement observée. Les valeurs de k_1 ainsi trouvées concordent bien avec les valeurs

Tableau VIIIa.

Température 0°.

Solution : Br_2 0,005 n. BrK 1,0 n. $C_3O_5Na_2$ 0,025 m.

CH_3COOH et CH_3COONa purifiés.

[H·]	Temps minutes	I a - x	I $k_1 \cdot 10^4$	II a - x	II $k_1 \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$ moyenne
0,2 K = 0,36 · 10^{-5} n	0	9,75	276	9,82	277	268 et 269 **268**
CH_3COOH 0,2 n.	8	7,82	272	7,87	272	
CH_3COONa 1,0 n.	16	6,29	267	6,33	267	
	26	4,82	257	4,85	260	
	38	3,54		3,55		
0,4 K = 0,72 · 10^{-5} n	0	9,80	133	9,86	131	129 et 128 **128**
CH_3COOH 0,4 n.	15	8,07	130	8,10	130	
CH_3COONa 1,0 n.	35	6,22	129	6,25	128	
	55	4,81	125	4,84	124	
	85	3,31		3,29		
1,0 K = 1,80 · 10^{-5} n	0	9,15	39,2	8,90	39,2	37,7 et 37,9 **37,8**
CH_3COOH 1,0 n.	55	7,38	37,8	7,17	38,0	
CH_3COONa 1,0 n.	115	5,90	36,0	5,71	36,6	
	195	4,43		4,26		
2,0 K = 3,60 · 10^{-5} n	0	9,78	11,9	9,82	11,7	11,6 et 11,5 **11,5**
CH_3COOH 2,0 n.	180	7,90	11,6	7,96	11,5	
CH_3COONa 1,0 n.	360	6,41	11,4	6,47	11,3	
	540	5,22		5,28		
2,0 K = 3,60 · 10^{-5} n	0	10,02	(14,3)	9,98	(13,9)	11,4 et 11,6 **11,5**
CH_3COOH 2,0 n.	100	8,69	11,4	8,69	11,7	
CH_3COONa 1,0 n. non-purifiés	220	7,58	11,5	7,55	11,5	
	420	6,02		6,00		
4,0 K = 7,20 · 10^{-5} n	0	10,00	(5,25)	10,05	(5,18)	4,26 et 4,22 **4,24**
CH_3COOH 2,4 n.	440	7,94	4,22	8,00	4,19	
CH_3COONa 0,6 n. non-purifiés	1440	5,20	4,31	5,26	4,26	
	2030	4,03		4,09		

Tableau VIIIb.

Température 30°.

Solution : Br_2 0,005 n. BrK 1,05 n. $C_3O_5Na_2$ 0,025 m.

CH_3COOH et CH_3COONa non-purifiés

[H·]	Temps minutes	I a - x	I $k_1 \cdot 10^4$	II a - x	II $k_1 \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$ moyenne
	0	9,00		9,03		
			(1145)		(1182)	
2,0 K = $3,60 \cdot 10^{-5}$ n	2	7,16		7,13		1021
			1023		1027	et
	5	5,27		5,24		1018
			1021		1018	
CH_3COOH 2,0 n.	8	3,88		3,86		**1020**
CH_3COONa 1,0 n.			1018		1009	
	13	2,36		2,33		
	0	9,52		9,42		
			(424)		(430)	
4,0 K = $7,20 \cdot 10^{-5}$ n	5	7,70		7,60		366
			375		383	et
	11	6,15		6,04		370
			369		373	
CH_3COOH 2,4 n.	17	4,93		4,83		**368**
CH_3COONa 0,6 n.			363		360	
	27	3,43		3,37		
			359		363	
	39	2,23		2.18		
	0	9,40		9,24		
			(200)		(202)	
6,5 K = $11,7 \cdot 10^{-5}$ n	10	7,70		7,55		181
			182		181	et
	20	6,42		6,30		179
			179		178	
CH_3COOH 2,6 n.	32	5,18		5,09		**180**
CH_3COONa 0,4 n.			181		181	
	47	3,95		3,88		
			180		178	
	67	2,76		2,72		
	0	9,82		9,64		
			(74,6)		(74,6)	
14 K = $25,2 \cdot 10^{-5}$ n	25	8,15		8,00		66,0
			67,2		67,7	et
	55	6,66		6,53		67,1
			65,4		66,8	
CH_3COOH 2,8 n.	95	5,13		5,00		**66,5**
CH_3COONa 0,2 n.			65,2		66,8	
	155	3,47		3,35		

moyennes obtenues dans les mesures primitives en faisant abstraction de la valeur initiale. Le tableau VIIIa en donne un exemple (solutions $[H^{\cdot}] = 2{,}0$ K). Nous n'avons, par suite, pas jugé nécessaire de répéter la série des mesures à 30°, (tableau VIIIb), et la valeur initiale de k_1, mise entre parenthèses, n'entre pas dans le calcul de la moyenne.

Il résulte de toutes ces mesures que les ions $H^{\cdot}$ ont une influence retardatrice. Si on l'exprime par la relation

$$\text{vitesse} = \frac{k}{[H^{\cdot}]^r} \quad ,$$

l'exposant r [1]) n'est pas constant ; il est voisin de l'unité pour les concentrations d'ions $H^{\cdot}$ allant de 0,2 K à 0,4 K ; il va ensuite en croissant avec l'acidité jusqu'à un maximum voisin de 1,7, ($[H^{\cdot}] = 1{,}0$ K à 2,0 K), puis décroît.

Les résultats compris dans les tableaux VIII, IX, X, et XI montrent que la réaction est du premier ordre par rapport au brome. On remarque cependant que la valeur de k_1 diminue sensiblement pendant le cours d'une réaction. Cette diminution doit être attribuée essentiellement à l'accroissement de la concentration des ions Br' dont l'influence retardatrice est forte, comme on le verra plus loin.

Le tableau IX contient les résultats relatifs à l'influence de la concentration du mésoxalate.

Les mesures ont été faites avant la purification de l'acide acétique et de l'acétate, et, dans le calcul des moyennes du coefficient k_1, il n'a pas été tenu compte de la valeur initiale.

---

[1]) L'ordre de la réaction par rapport aux ions $H^{\cdot}$ est -r , qui a été calculé au moyen de la formule

$$-r = \log\left(\frac{k_1'}{k_1''}\right) : \log\left(\frac{C_1}{C_2}\right) \quad ,$$

k_1' et k_1'' désignant les coefficients de vitesse aux concentrations respectives C_1 et C_2.

Tableau IX.

Solution: Br_2 0,005 n. BrK 1,0 n. CH_3COOH 2,8 n. ([H·] = 14,0 K)
CH_3COONa 0,2 n.

Température 30°

$C_3O_5Na_2$ 0,0125 m.				
Temps	I		II	
minutes	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,90		9,72	
50	8,25	(36,4)	8,04	(38,0)
110	6,80	32,3	6,62	32,5
180	5,46	31,3	5,32	31,3
270	4,14	30,6	4,00	31,8
$C_3O_5Na_2$ 0,0250 m.				
Temps	I		II	
minutes	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,82		9,64	
25	8,15	(74,6)	8,00	(74,6)
55	6,66	67,2	6,53	67,7
95	5,13	65,4	5,00	66,8
155	3,47	65,2	3,35	66,8
$C_3O_5Na_2$ 0,050 m.				
Temps	I		II	
minutes	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,70		9,66	
12	8,05	(155)	7,97	(160)
27	6,50	143	6,43	143
47	4,90	141	4,85	141
77	3,24	138	3,21	137

$C_3O_5Na_2$ . .	0 0125 m.	0,0250 m.	0,050 m.
k_1 moy. $\cdot 10^4$.	31,4 et 31,9	66,0 et 67,1	141 et 140
	31,7	66,5	140
Rapports . .	2,10	2,14	

Comme on le voit, la vitesse de la réaction est à peu près proportionnelle à la concentration du mésoxalate.

L'influence de la concentration du bromure a été étudiée dans des solutions dont la concentration en ions H· était égale à 1,0 K,

(mesures faites à 0°), ou à 14,0 K, (mesures faites à 30°). Toutes les solutions contenaient de l'acide acétique et de l'acétate purifiés sauf celles, à 30°, dont la concentration en bromure était normale.

Tableau X.

Solution : Br_2 0,005 n. $C_3O_5Na_2$ 0,025 n. CH_3COOH 1,0 n. CH_3COONa 1,0 n. ([H·] = 1,0 K)

Température 0°.

Br K 0,25 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,56		9,66	
5	7,92	378	8,02	373
11	6,34	371	6,45	367
19	4,75	362	4 86	355
29	3,34	353	3,41	355
BrK 0,50 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,63		9,70	
16	7,90	124	7,92	126
34	6,37	120	6,37	121
59	4,77	116	4,75	117
99	3,05	112	3,02	114
BrK 1,0 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,15		8,90	
55	7,38	39 2	7,17	39,2
115	5,90	37,8	5,71	38,0
195	4,43	36,0	4,26	36,6

BrK. . . .	0,25 n.	0,50 n.	1,0 n.
k_1 moy. 10^4.	366 et 362	118 et 120	37,7 et 37,9
	364	119	37,8
Rapports . .	3,06	3,14	

Tableau XI.

Solution : Br_2 0,005 n. $C_3O_5Na_2$ 0,025 m. CH_3COOH 2,8 n. CH_3COONa 0,2 n. ([H·]=14,0K)

Température 30°

BrK 0,25 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,27		9,21	
		682		678
3	7,55		7,52	
		672		670
6	6,17		6,15	
		654		647
10	4,75		4,75	
		645		656
15	3,44		3,42	

BrK 0,50 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,73		9,63	
		223		217
10	7,78		7,75	
		211		207
20	6,30		6,30	
		209		206
32	4,90		4,92	
		204		203
47	3,62		3,63	

BrK 1,0 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,82		9,64	
		(74,6)		(74,6)
25	8,15		8,00	
		67,2		67,7
55	6,66		6,53	
		65,4		66,8
95	5,13		5,00	
		65,4		66,8
155	3,47		3,35	

BrK	0,25 n.	0,50 n.	1,0 n.
k_1 moy. $\cdot 10^4$ . . .	663 et 663	212 et 208	66,0 et 67,1
	663	210	66,5
Rapports	3,15	3,16	

Les résultats consignés dans les tableaux X et XI montrent que les ions Br' ont une influence retardatrice. Dans l'intervalle d'acidité envisagé, la vitesse de la réaction est rendue un peu plus de trois fois plus faible (moyenne 3,13), quand la concentration de ces ions est doublée. En d'autres termes, pour les concentrations étudiées, la vitesse de la réaction varie en raison inverse de $[Br']^{1,65}$.

Dans les mesures effectuées à 0° et à 30°, (voir tableaux VIII), la vitesse de la réaction est devenue 1020 / 11,5 soit 88,7 fois plus grande quand la concentration des ions H· est égale à 2,0 K, et 368 / 4,24 soit 86,8 fois plus grande quand cette concentration est égale à 14,0 K.

On en déduit que dans cet intervalle de température, le coefficient thermique moyen est égal à :

$$\sqrt[3]{87,8} = 4,44 \quad .$$

Essai d'interprétation des résultats

Disons tout de suite que nous ne sommes pas arrivés à trouver une interprétation satisfaisante de nos résultats concernant l'action du brome sur le mésoxalate de sodium à l'obscurité.

D'après la loi d'action de masse, les concentrations du brome moléculaire et de l'acide hypobromeux, dans des solutions de brome et de bromure, sont données par les relations :

$$[Br_2] = K \frac{[Br_3']}{[Br']} \quad \text{et} \quad [BrOH] = K' \frac{[Br_3']}{[Br']^2\,[H\cdot]} \quad .$$

La constante K étant égale à 0,0593 à 0°, et à 0,0664 à 25° [1]), on calcule que dans nos solutions, qui contenaient un grand excès de bromure de potassium, $[Br_2]$ est très petit par rapport à $[Br_3']$ qui est ainsi pratiquement égal à la concentration du brome titrable ; et [Br'] représente, assez exactement, la concentration totale du bromure ($[Br'] + [Br_3']$). Ainsi, la concentration du brome moléculaire

---

[1]) A. Berthoud et H. Bellenot, loc. cit. p. 348.

est inversement proportionnelle à la concentration totale du bromure, et celle de l'acide hypobromeux, inversement proportionnelle au carré de cette concentration.

Puisque la vitesse de la réaction varie en raison inverse de $[Br']^{1,65}$, il est naturel de penser que la réaction s'effectue par deux processus simultanés, l'un dû à l'action du brome moléculaire, (ou atomique), l'autre à celle de l'acide hypobromeux. En supposant que les ions C_3O_5'' sont seuls actifs, (voir tableau XII), la première phase de ces deux réactions pourrait être représentée schématiquement par les équations :

$$Br_2 + C_3O_5'' \longrightarrow 2\,Br' + (C_3O_5)$$

dans le premier cas, et

$$BrOH + C_3O_5'' \longrightarrow Br' + H^{\cdot} + 2\,CO_2 + (CO_2'')$$

dans le second.

Cependant, s'il en était simplement ainsi, l'exposant p de [Br'] dans l'expression

$$\text{vitesse} = \frac{k'}{[Br']^p}$$

devrait aller en décroissant quand les concentrations des ions Br' et $H^{\cdot}$ augmentent, puisqu'alors la concentration de l'acide hypobromeux diminue plus rapidement que celle des molécules de brome.

En fait, cette décroissance ne s'observe pas (tableaux X et XI), même quand l'acidité passe de 1,0 K à 14,0 K et la concentration du bromure de 0,25 n à 1,0 n.

D'autre part, l'interprétation que nous venons d'envisager laisserait prévoir que la vitesse de la réaction varie en raison inverse de $[H^{\cdot}]^r$, r étant variable, mais plus petit que l'unité. En réalité, comme nous l'avons vu (tableaux IX et XII), r est plus grand que l'unité et passe par un maximum quand l'acidité va en croissant.

Cette forte influence retardatrice des ions $H^{\cdot}$ induit à penser que les ions C_3O_5'' sont plus actifs que les ions C_3O_5H' ou que les molécules $C_3O_5H_2$.

Le tableau XII donne pour une solution de mésoxalate 0,025 m. et pour différentes concentrations d'ions H·, les concentrations des molécules d'acide mésoxalique non dissociées, désignées par AH_2, et des ions AH' et A''.

Elles ont été calculées d'après les relations :

$$[H^{\cdot}] = K \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO']} = 1{,}80 \cdot 10^{-5} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO']} ,$$

$$\frac{[AH'] \cdot [H^{\cdot}]}{[AH_2]} = K_1 = 1{,}30 \cdot 10^{-2} \quad \text{et} \quad \frac{[A''] \; [H^{\cdot}]}{[AH']} = K_2 = 1{,}51 \cdot 10^{-4} .$$

(Les valeurs de K_1 et de K_2 ont été déterminées comme on le verra plus loin.)

On tire de ces égalités :

$$[AH'] = [A''] \frac{[H^{\cdot}]}{K_2} \quad , \quad [AH_2] = [A''] \frac{[H^{\cdot}]^2}{K_1 \, K_2} ,$$

et l'on a d'autre part l'égalité :

$$[\text{Mésoxalate}] = [A''] + [AH'] + [AH_2] = [A''] \left(1 + \frac{[H^{\cdot}]}{K_2} + \frac{[H^{\cdot}]^2}{K_1 \, K_2}\right) .$$

Tableau XII.

Solution de mésoxalate 0,025 m.

$[H^{\cdot}]$	$[A'']$ $\cdot 10^3$	$[AH']$ $\cdot 10^3$	$[AH_2]$ $\cdot 10^3$	Constantes de vitesse $k_1 \cdot 10^4$	Exposant r de $[H^{\cdot}]$ [1])
0,2 K = 0,36 · 10^{-5} n	24,42 m	0,58 m	0,0002 m	268 à 0°	1,06 à 0°
0,4 K = 0,72 · 10^{-5} n	23,86 »	1,14 »	0,0006 »	128 » »	1,33 » »
1,0 K = 1,80 » »	22,33 »	2,66 »	0,004 »	37,8 » »	1,71 » »
2,0 K = 3,60 » »	20,17 »	4,81 »	0,013 »	11,5 » »	1,44 » »
				1020 » 30°	1,47 » 30°
4,0 K = 7,20 » »	16,89 »	8,06 »	0,044 »	4,24 » 0°	
				368 » 30°	1,47 » »
6,5 K = 11,7 » »	14,03 »	10,87 »	0,10 »	180 » »	1,30 » »
14,0 K = 25,2 » »	9,26 »	15,43 »	0,30 »	66,5 » »	

[1]) Voir page 24, note [1]).

L'hypothèse qui a été formulée plus haut n'est cependant pas suffisante.

En effet, on voit que la concentration des ions C_3O_5'' ne varie que faiblement avec la concentration des ions $H^{\cdot}$ quand celle-ci est comprise entre 0,2 K et 0,4 K. Comme, dans ces circonstances, la concentration de l'acide hypobromeux est relativement élevée par rapport à celle du brome moléculaire, la réaction devrait s'effectuer essentiellement selon le second processus ; par conséquent, sa vitesse devrait être à peu près inversement proportionnelle à $[H^{\cdot}]$ C'est ce qui a été effectivement observé.

Mais pour expliquer l'influence de la concentration des ions $H^{\cdot}$ quand elle est élevée, (6,5 K à 14,0 K), il faudrait supposer que, dans ce cas encore, c'est selon le second processus que la réaction s'effectue, ce qui est contraire à l'hypothèse dont nous sommes partis. D'ailleurs, même ainsi, on n'expliquerait pas la forte influence des ions $H^{\cdot}$ aux concentrations moyennes (1,0 K à 2,0 K).

Les hypothèses envisagées sont donc insuffisantes, et nous ne croyons pas devoir en formuler d'autres qui seraient très incertaines. Remarquons seulement que, dans ce qui précède, il n'a été question que de la première phase de la réaction ; il a été supposé implicitement que c'est cette première phase qui détermine la marche du phénomène, et que les réactions subséquentes s'effectuent pratiquement instantanément. Il est cependant possible que ce ne soit pas le cas.

Réaction à la lumière

L'étude de la réaction photochimique a été faite avec le dispositif qui a été décrit dans l'étude de l'action du brome ou de l'iode sur l'oxalate de potassium [1]).

La source lumineuse consistait en une lampe Philips de 1500 bougies ou une lampe Tungsram dont l'intensité lumineuse, maintenue constante pendant le cours d'une expérience, (contrôle de la tension et de l'intensité du courant d'alimentation), était de 1440 bougies.

---

[1]) A. Berthoud et H. Bellenot, loc. cit.

Les mesures ont été effectuées en lumière blanche, sauf celles relatives à l'influence de la concentration du brome.

Les solutions étudiées étaient contenues dans une cuve parallélipipédique de 1 cm. d'épaisseur. Pour empêcher leur échauffement par le rayonnement de la lampe, une cuve de verre de 2 cm. de large, remplie d'eau courante, était placée entre la lampe et le thermostat.

L'acidité des solutions était maintenue à peu près constante par des mélanges d'acide acétique et d'acétate de sodium purifiés comme il a été dit précédemment.

Une augmentation de l'acidité (voir tableau XIII), ainsi qu'un abaissement de température, retardant la réaction thermique plus fortement que la réaction photochimique, nous avons opéré à 0° et avec une concentration d'ions H· relativement forte (14,0 K).

Tableau XIII.

Solution : Br_2 0,005 n. BrK 1,0 n. $C_3O_5Na_2$ 0,025 m.
Température 0°. Lampe de 1500 bougies distantes de 20 cm.

[H·]	Lumière			Obscurité		
	Temps minutes	a - x	$\Delta x / \Delta t$	Temps minutes	a - x	$\Delta x / \Delta t$
2,0 K	0	10,00	0,030	0	9,56	0,010
	60	8,20		180	7,70	
14,0 K	0	9,60	0,010	0	9,70	0,0011
	200	7.60		315	9,35	

Comme nous le verrons plus loin, la réaction photochimique est d'ordre une demi par rapport au brome. Le coefficient de vitesse $k_{1/2}$ des réactions semimoléculaires a été calculé en tenant compte de la réaction thermique qui, dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés, n'est pas négligeable par rapport à la réaction photochimique.

Si l'on suppose que les deux réactions s'accompagnent simplement, sans s'influencer l'une l'autre, la vitesse de disparition du brome est exprimée par la relation

$$-\frac{dBr_2}{dt} = k_{1/2}\,(a-x)^{1/2} + k_{th}\,(a-x)$$

où k_{th} représente la constante de vitesse de la réaction thermique.

Par intégration, et après quelques transformations algébriques [1]), on trouve pour $k_{1/2}$ la valeur :

$$k_{1/2} = \frac{2}{t_2 - t_1}\left[\,(a - x_1)^{1/2} - (a - x_2)^{1/2}\,\right] - k_{th}\,\frac{(a - x_1)^{1/2} + (a - x_2)^{1/2}}{2}.$$

Les mesures relatives à l'influence de la concentration du brome ont été faites en lumière jaune. Le filtre utilisé, (verre jaune G. G. 7 F24871), ne laissant passer que les rayons les moins absorbés par le brome, l'absorption de lumière était particulièrement faible et, ainsi, à peu près proportionnelle à la concentration du brome.

Le tableau XIV contient les résultats obtenus.

Tableau XIV.

Solution : $C_3O_5Na_2$ 0,025 m. BrK 1,0 n. CH_3COOH 2,8 n.
CH_3COONa 0,2 n.

Température 0°. Lampe de 1440 bougies à 20 cm de la cuve.
Filtre : verre jaune G. G. 7 F24871. $k_{th} = 0{,}000122$

Temps minutes	Br_2 0,010 n.		Br_2 0,0050 n.		Br_2 0,0025 n.	
	a - x	$k_{1/2}$	a - x	$k_{1/2}$	a - x	$k_{1/2}$
0	19,30		9,80		5,07	
		0,00162		0,00170		0,00177
200	17,46		8,55		4,20	
		0,00264		0,00197		0,00248
400	15,13		7,25		3,16	

En ne considérant que le début de la réaction, on voit que la vitesse de la réaction photochimique est proportionnelle à la racine carrée de la concentration du brome, dans le cas d'une faible absorption de lumière.

Cependant, si on prolonge la durée d'action de la lumière, on observe que la valeur du coefficient $k_{1/2}$ va en croissant.

---

[1]) A. Berthoud et H. Bellenot, loc. cit. p. 320.

Tableau XV.

Solution : Br_2 0,005 n. BrK 1,0 n. CH_3COOH 2,8 n. CH_3COONa 0,2 n.

Température 0°.

Lumière blanche. Lampe de 1440 bougies à 20 cm. de la cuve.

Temps minutes	$C_3O_5Na_2$ 0,025 m.		$C_3O_5Na_2$ 0,050 m.	
	k_{th} = 0,000122		k_{th} = 0,00024	
	a - x	$k_{1/2}$	a - x	$k_{1/2}$
0	9,90		9,83	
		0,00323		0,00609
100	8,80		7,81	
		0,00337		0,00619
200	7,73		6,02	

Les résultats donnés dans le tableau XV indiquent que la vitesse de la réaction est à peu près proportionnelle à la concentration du mésoxalate.

Le tableau XVI contient les résultats concernant l'influence de la concentration du bromure.

Tableau XVI.

Solution : Br_2 0,005 n. $C_3O_5Na_2$ 0,025 m. CH_3COOH 2,8 n. CH_3COONa 0,2 n.

Température 0°.

Lumière blanche. Lampe de 1440 bougies distante de 20 cm.

Temps minutes	BrK 1,0 n.		BrK 0,50 n.			
	k_{th} = 0,000122		k_{th} = 0,000405			
	a - x	$k_{1/2}$	a - x	$k_{1/2}$	a - x	$k_{1/2}$
0	9,90		9,50		9,78	
		0,00323		0,00394		0,00384
100	8,80		7,98		8,26	
		0,00337		0,00415		0,00403
200	7,73		6,57		6,85	

On voit que si l'on double la concentration du bromure, la réaction devient 1,21 fois plus lente. Sa vitesse varie donc, pour les concentrations étudiées, en raison inverse de $[Br']^{0,27}$.

L'influence de l'intensité lumineuse a été déterminée en faisant varier la distance entre la source lumineuse et la cuve à réaction. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XVII.

Tableau XVII.

Solution : Br_2 0,005 n. BrK 1,0 n. $C_3O_5Na_2$ 0,025 n.
Température 0°. CH_3COOH 2,8 n.
CH_3COONa 0,2 n.
Lumière blanche. Lampe de 1500 bougies.

Distance à la cuve :								
20,0 cm.			28,2 cm.			40,0 cm.		
Temps minutes	a - x	$k_{1/2}$	Temps minutes	a - x	$k_{1/2}$	Temps minutes	a - x	$k_{1/2}$
0	9,53		0	9,55		0	9,50	
		0,00342			0,00251			0,00173
100	8,40		140	8,34		200	8,26	
		0,00370			0,00304			0,00217
200	7,27		280	7,03		400	6,88	

Rapport des valeurs initiales de $k_{1/2}$ $\frac{0,00342}{0,00251} = 1,36$ $\frac{0,00251}{0,00173} = 1,45$

$$\frac{0,00342}{0,00173} = 1,98$$

Il ressort de ces résultats que la vitesse de la réaction varie proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse. Pour que les deux premiers rapports de $k_{1/2}$ soient égaux à $\sqrt{2} = 1,41$, il faudrait que le coefficient $k_{1/2}$ ait, pour la distance 28,2 cm, la valeur 0,00243 au lieu de 0,00251. Cet écart est dû, sans doute, à des erreurs d'expérience.

Enfin, dans une expérience, l'éclairage a été interrompu après 310 minutes et la marche de la réaction a été suivie pendant quelque temps encore après l'extinction.

Tableau XVIII.

Solution : Br_2 0,005 n. BrK 1,0 n. $C_3O_5Na_2$ 0,025 n.
Température 0°. CH_3COOH 2,8 n.
CH_3COONa 0,2 n.

Lumière blanche. Lampe de 1500 bougies distante de 20 cm.

Temps minutes	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,85	
		11,7
310	6,85	
		2,63
360	6,76	
		1,47
410	6,71	
	$k_{th} \cdot 10^4 = 1,22$	

Les résultats donnés dans le tableau XVIII paraissent indiquer l'existence d'un effet postphotochimique, dû aux réactions secondaires déclanchées par l'action de la lumière.

Discussion des résultats

Pour une faible absorption de lumière et une acidité constante, la formule de la vitesse de la réaction qui exprime approximativement les résultats obtenus est la suivante :

$$\frac{dx}{dt} = k \; I^{1/2} \frac{[C_3O_5''] \; [Br_t]^{1/2}}{[Br']^{0,27}} \quad ,$$

Où I représente l'intensité de la lumière
et Br_t la concentration du brome titrable.

Cette relation est analogue à l'expression de la vitesse de l'action photochimique du brome sur l'oxalate de potassium [1]). La

[1]) A. Berthoud et H. Bellenot, loc. cit.

théorie qui a été émise pour expliquer cette action, permet aussi de rendre compte de la marche de la réaction qui nous occupe, dans ses premières phases tout au moins. Le mécanisme par lequel elles s'effectuent serait ainsi :

$$Br_2 + h\nu \longleftrightarrow 2\,Br$$
$$Br + C_3O_5'' \longrightarrow Br' + C_3O_5'$$
$$C_3O_5' + Br_2 \longrightarrow Br + Br' + (C_3O_5)$$

Le bromure de potassium n'a qu'une faible influence retardatrice, qu'on observe aussi dans l'action du brome sur l'oxalate de potassium ou l'acide oxalique à la lumière.

La lumière dissocie donc non seulement les molécules Br_2, mais aussi les ions Br_3'.

Action du chlore sur l'acide mésoxalique

Réaction thermique

Les mesures ont été effectuées à 0° et avec des solutions de mésoxalate de sodium et d'acide chlorhydrique en excès.

Tableau XIX.

Solution : $C_3O_5Na_2$ 0,025 m. C1H 0,25 n. Température 0°.

Cl_2 0,0025 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	8,51		8,60	
8	6,17	403	6,15	419
16	4,43	414	4,43	410
24	3,26	385	3,26	385
Cl_2 0,0050 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,56		9,70	
8	6,84	419	6,94	419
16	4,94	408	5,04	401
24	3,61	390	3,68	390
Cl_2 0,0100 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	16,62		17,27	
8	12,00	408	12,45	410
16	8,76	394	9,11	392
24	6,45	383	6,70	385

Les résultats consignés dans les tableaux XX, XXI, XXII, et spécialement dans le tableau XIX, montrent que la réaction est monomoléculaire par rapport au chlore.

Tableau XX.

Solution : Cl_2 0,005 n. ClH en excès 0,20 n.

La concentration des ions Cl' est rendue normale par addition de ClNa.

Température 0°.

$C_3O_5Na_2$ 0,0125 m.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,34		9,90	
48	7,28	51,8	7,68	52,7
96	5 74	49,6	6,08	48,6
144	4 60	46,3	4,78	50,0
$C_3O_5Na_2$ 0,0250 m.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,85		9,82	
24	7,77	98,9	7,74	99,3
48	6,15	97,5	6,13	97,5
78	4,63	94,3	4,62	94,2
$C_3O_5Na_2$ 0,050 m.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,87		9,79	
12	7,90	186	7,83	186
24	6,30	189	6,30	182
36	5,04	186	5,00	193

$C_3O_5H_2$	0,0125 m.	0,0250 m.	0,050 m.
k_1 moy. $\cdot 10^4$ . . .	49,2 et 50,4	97,0 et 97,0	187 et 187
	49,8	97,0	187
Rapports	1,95	1,93	

La réaction est du premier ordre relativement à l'acide mésoxalique (tableau XX).

L'influence de l'acidité a été étudiée dans des solutions contenant un excès d'acide chlorhydrique égal à 0,05 n, 0,10 n, 0,20 n, ou 0,40 n.

Si l'on suppose cet acide complètement dissocié, la concentration des ions H·, dans ces solutions, est égale, très exactement, à :

$$[H^{\cdot}] = [H^{\cdot}]_{ex.} + [H^{\cdot}]_m$$

où $[H^{\cdot}]_{ex.}$ représente la concentration de l'acide chlorhydrique en excès et $[H^{\cdot}]_m$ la concentration des ions H· provenant de la première dissociation de l'acide mésoxalique, laquelle entre seule ici en ligne de compte.

La condition de l'équilibre de dissociation est alors exprimée par la relation :

$$K_1 = \frac{[AH^{\cdot}]\ [H^{\cdot}]}{[AH_2]} = \frac{[H^{\cdot}]_m\ ([H^{\cdot}]_{ex.} + [H^{\cdot}]_m)}{C - [H^{\cdot}]_m}$$

où C représente la concentration totale de l'acide mésoxalique.

On en tire :

$$[H^{\cdot}]_m = \frac{-([H^{\cdot}]_{ex.} + K_1) + \sqrt{([H^{\cdot}]_{ex.} + K_1)^2 + 4\,K_1\,C}}{2}.$$

Dans nos expériences, C = 0,025 m. D'autre part, K_1 = 0,0130 (voir p. 51).

On a donc :

$$[H^{\cdot}]_m = \frac{-(0{,}0130 + [H^{\cdot}]_{ex.}) + \sqrt{(0{,}0130 + [H^{\cdot}]_{ex.})^2 + 0{,}00130}}{2},$$

et l'on obtient finalement les valeurs de [H·], qui figurent dans la première colonne des tableaux XXI et XXIV.

Tableau XXI.

Solution: Cl_2 0,005 n. $C_3O_5Na_2$ 0,025 m.

La concentration des ions Cl' est rendue normale par addition de ClNa.

Température 0°.

[H·]	Temps minutes	I		II		$k_1 \cdot 10^4$
		a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	moyenne
0,055 n.	0	9,73		9,65		
			1130		1100	
	3	6,78		6,93		1070
			1075		1060	et
	6	4,91		5,04		1060
$[H^{\cdot}]_{ex.} = 0,050$ n.			1015		1010	
	9	3,62		3,72		**1065**
0,102 n.	0	9,60		9,56		
			389		380	
	8	7,03		7,05		375
			378		368	et
	16	5,20		5,25		365
$[H^{\cdot}]_{ex.} = 0,100$ n.			357		346	
	24	3,91		3,98		**370**
0,201 n.	0	9,85		9,82		
			98,8		99,3	
	24	7,77		7,74		96,0
			97,5		97,5	et
	48	6,15		6,13		95,9
			94,7		94,3	
	78	4,63		4,62		
$[H^{\cdot}]_{ex.} = 0,200$ n.			93,1		92,7	**96,0**
	108	3,50		3,50		
0,400 n.	0	9,55		9,65		
			25,3		24,9	
	60	8,20		8,32		23,8
			23,1		23,5	et
	150	6,67		6,74		23,7
$[H^{\cdot}]_{ex.} = 0,400$ n.			23,1		22,8	
	240	5,41		5,49		**23,8**

On voit dans le tableau XXI que les ions H· ont une influence retardatrice. Quand leur concentration dépasse 0,1 n, la vitesse de la réaction varie à peu près en raison inverse de $|H^{\cdot}|^2$, (voir tableau XXIV).

Les mesures relatives à l'influence de la concentration des ions Cl' ont été faites dans des solutions contenant toutes la même quantité d'acide chlorhydrique, mais des quantités variables de chlorure de sodium.

Tableau XXII.

Solution : Cl_2 0,005 n. $C_3O_5Na_2$ 0,025 m. ClH 0,25 n.

Température 0°.

Cl' 0,25 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,56	419	9,70	419
8	6,84	408	6,94	401
16	4,94	390	5,04	390
24	3,61		3,68	
Cl' 0,50 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,23	200	9,28	201
10	7,56	199	7,59	196
22	5,96	193	6,00	195
37	4,46		4,48	
Cl' 1,0 n.				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,85	98,9	9,82	99,0
24	7,77	97,5	7,74	97,5
48	6,15	94,7	6,13	94,2
78	4,63		4,62	

Cl'	0,25 n.	0,50 n.	1,0 n.
k_1 moy. 10^4.	405 et 403	197 et 197	97,0 et 97,0
	404	197	97,0
Rapports . .	2,05	2,05	

D'après les résultats contenus dans le tableau XXII, la vitesse de la réaction est inversement proportionnelle à la concentration des ions Cl'.

Tableau XXIII.

Solution : Cl_2 0,005 n. $C_3O_5Na_2$ 0,0125 m. ClH 0,225 n. ClNa 0,775 n.

0°				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,34		9,90	
		51,8		52,7
48	7,28		7,68	
		49,6		48,6
96	5,74		6,08	
		46,3		50,0
144	4,60		4,78	
20°				
Temps minutes	I		II	
	a - x	$k_1 \cdot 10^4$	a - x	$k_1 \cdot 10^4$
0	8,84		8,98	
		656		673
3	7,26		7,34	
		617		636
7	5,67		5,69	
		588		604
12	4,23		4,21	

Température . . .	0°	20°
k_1 moy. $\cdot 10^4$ . . .	49,2 et 50,4	620 et 637
	49,8	628

Des résultats consignés dans le tableau XXIII, on déduit la valeur du coefficient thermique moyen, entre 0° et 20°. On obtient :

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \sqrt{\frac{628}{49,8}} = 3,55 \quad .$$

Discussion des résultats

D'après ce qui précède, la vitesse de la réaction, quand la concentration des ions H· n'est pas trop faible, est exprimée par la relation :

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{[\text{Acide mésox.}] \cdot [Cl_t]}{[Cl'] \cdot [H^{\cdot}]^2}$$

où $[Cl_t]$ représente la concentration du chlore titrable ($[Cl_2] + [ClOH]$).

Puisque la vitesse de la réaction varie en raison inverse de la concentration des ions Cl', l'oxydation de l'acide mésoxalique n'est pas due à l'action directe du chlore, mais elle est imputable à l'acide hypochloreux dont la concentration est donnée par la relation :

$$[ClOH] = K \frac{[Cl_2]}{[Cl'] \cdot [H^{\cdot}]}$$

Le fait que la vitesse de la réaction est approximativement proportionnelle à l'inverse du carré de la concentration des ions H·, pourrait s'expliquer si l'on admettait que les molécules $C_3O_5H_2$ sont oxydées par les ions ClO' $\left([ClO'] = K' \frac{[Cl_2]}{[Cl'] \cdot [H^{\cdot}]^2}\right)$. Il nous paraît cependant beaucoup plus probable que la réaction est due essentiellement à l'action des molécules ClOH sur les ions C_3O_5H', dont la concentration varie à peu près en raison inverse de celle des ions H·, (voir tableau XXIV). Un fait analogue a été observé avec l'acide oxalique [1]).

Le tableau XXIV contient les valeurs des concentrations des ions A'', AH' et des molécules non dissociées AH_2 de l'acide mésoxalique, dans une solution 0,025 m de cet acide, et pour les concentrations d'ions H· avec lesquelles nous avons opéré. Elles ont été calculées de la même manière que celles qui sont groupées dans le tableau XII (p. 30).

---

[1]) Griffith et Mc Keown, loc. cit.

Tableau XXIV.

Solution d'acide mésoxalique 0,025 m.

$[H^{\cdot}]$	$[A'']\cdot 10^3$	$[AH']\cdot 10^3$	$[AH_2]\cdot 10^3$	Constantes de vitesse $k_1\cdot 10^4$	Exposant de $[H^{\cdot}]$ [1])
0,055 n	0,01310 n	4,78 n	20,21 n	1065	
					1,71
0,102 »	0,00418 »	2,83 »	22,16 »	370	
					1,99
0,201 »	0,00114 »	1,52 »	23,48 »	96,0	
					2,02
0,400 »	0,00024 »	0,79 »	24,21 »	23,8	

Il est vraisemblable que les ions C_3O_5'' sont plus actifs que les ions C_3O_5H', mais leur concentration étant beaucoup plus faible (voir tableau XXIV), on comprendrait qu'ils n'interviennent guère dans la réaction.

Une objection qui peut être faite à cette manière de voir, est qu'elle ne rende pas compte du fait que la vitesse de la réaction n'est plus inversement proportionnelle au carré de la concentration des ions $H^{\cdot}$ quand cette concentration est faible. Peut-être cela doit-il être attribué aux réactions secondaires qui suivent l'action directe de l'acide hypochloreux sur les ions C_3O_5H', et dont l'influence ne serait plus négligeable quand la réaction devient très rapide.

L'influence de la lumière sur la réaction n'a pas été étudiée. Pour ralentir suffisamment la réaction thermique, il faudrait augmenter encore notablement l'acidité des solutions qui, dans nos expériences, est déjà relativement élevée.

---

[1]) Voir page 24, note [1]).

Constantes de dissociation électrolytique de l'acide mésoxalique

Première constante K_1

En solutions suffisamment concentrées, les acides organiques diacides peuvent, en général, être considérés, au point de vue de leur dissociation électrolytique, comme monoacides ; c'est-à-dire qu'en regard de la première phase de la dissociation :

$$AH_2 \longleftrightarrow AH' + H^{\cdot} \quad ,$$

la deuxième phase, représentée par l'équilibre

$$AH' \longleftrightarrow A'' + H^{\cdot} \quad ,$$

est négligeable.

Dans ces conditions, la première constante de dissociation K_1 peut être déterminée par la méthode des conductibilités électriques, et l'on a :

$$K_1 = \frac{[AH'] \; [H^{\cdot}]}{[AH_2]} = \frac{[H^{\cdot}]^2}{C - [H^{\cdot}]} = \frac{\alpha_1{}^2}{(1 - \alpha_1) V} \quad ,$$

où C représente la concentration totale de l'acide,
α_1 le degré de la première dissociation
et V le volume moléculaire.

Les mesures de conductibilité ont été effectuées à 25° par la méthode de Kohlrausch, et un dispositif amplificateur permettait d'obtenir nettement le minimum du son.

La cuve électrolytique, d'une contenance de 30 cm^3, avait une constante égale à 0,0971. Elle a été remplie tout d'abord par une solution 0,10 m d'acide mésoxalique, à partir de laquelle ont été préparées, dans la cuve même, des solutions 0,050 m, 0,025 m, 0,0125 m et 0,00625 m, par dilution avec de l'eau purifiée de la manière suivante :

De l'eau distillée ordinaire a été soumise à trois distillations successives, au cours desquelles seules les fractions moyennes étaient recueillies. La première opération a été faite en présence de quelques gouttes de réactif de NESSLER pour éliminer l'ammoniaque, et les deux autres sans aucun ingrédient chimique. Le réfrigérant et les récipients dans lesquels ont été recueillis ou conservés les distillats, étaient en quartz.

L'eau ainsi préparée avait une conductibilité spécifique de $1{,}75 \cdot 10^{-6}$ mho.

Les résultats des mesures effectuées sont groupés dans le tableau XXV, et résumés dans le tableau XXVI.

Le degré de dissociation α_1 a été calculé par la formule :

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_v}{\lambda\infty}$$

$\lambda\infty$ représentant la conductibilité moléculaire limite de l'acide mésoxalique n'ayant subi que la première phase de la dissociation.

En se basant sur la règle d'OSTWALD, selon laquelle la mobilité de l'anion d'un acide organique peut être évaluée assez exactement d'après le nombre d'atomes contenus dans la molécule, on obtient la valeur $\lambda\infty = 375$, si l'on admet pour l'acide mésoxalique la formule $COOH \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$ (voir p. 61).

Mais $\lambda\infty$ a aussi été déduit de nos mesures de conductibilité. En remplaçant dans l'expression $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,V}$, α par $\frac{\lambda_v}{\lambda\infty}$, on obtient, après transformations algébriques, la relation

$$K\,\lambda_\infty^2 \cdot \frac{1}{\lambda_v} = \frac{\lambda_v}{V} + K\,\lambda\infty \quad ^{1)}$$

---

[1]) A. BERTHOUD, Précis de Chimie physique, Gauthier-Villars Paris 1939, p. 221.

La droite qu'on doit obtenir en reportant en abscisses les valeurs de $\frac{1}{\lambda_v}$ et en ordonnées celles de $\frac{\lambda_v}{V}$, donnera, par extrapolation, l'abscisse à l'origine $\frac{1}{\lambda_\infty}$. Sur le graphique ci-dessous, (fig. 1) on voit que $\frac{1}{\lambda_\infty} = 0{,}00282$, d'où $\lambda_\infty = 355$.

Suivant que l'on admet que λ_∞ est égal à 375 ou à 355, on obtient les valeurs de K_1 consignées dans les sixième et huitième colonnes du tableau XXVI.

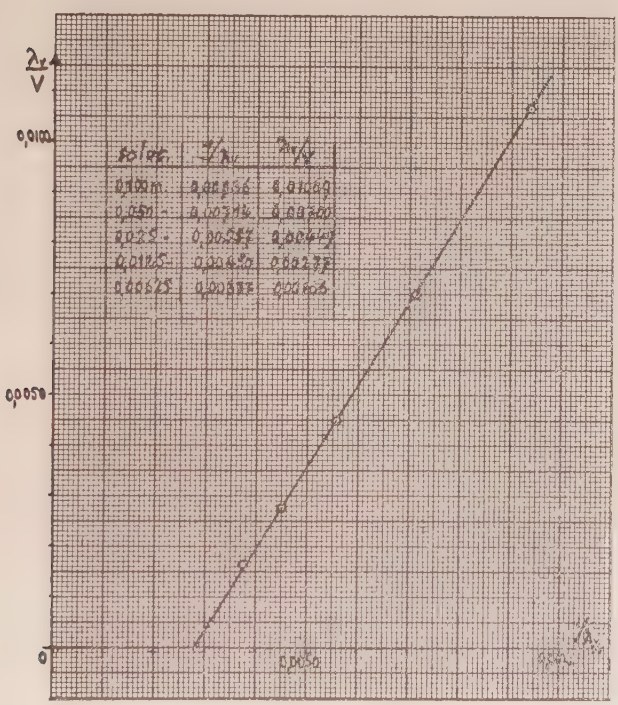


Fig. 1.

Tableau XXV.

Température 25°.

Solutions	Résistance variable R	Position du curseur a	$\frac{a}{1000-a}$	Résistance dans la cuve r	$r_{moy.}$
0,100 m.	10 ω	475,7 m/m	0,9073	9,073 ω	9,08 ω
	9 »	502,3 »	1,009	9,081 »	
	8 »	531,6 »	1,135	9,080 »	
	7 »	564,5 »	1,297	9,079 »	
0,050 m.	20 »	410,1 »	0,6952	13,90 »	13,86 »
	15 »	480,1 »	0,9235	13,85 »	
	12 »	535,9 »	1,154	13,85 »	
	10 »	581,9 »	1,386	13,86 »	
0,025 m.	30 »	419,0 »	0,7212	21,64 »	21,62 »
	25 »	463,7 »	0,8647	21,62 »	
	20 »	519,4 »	1,081	21,62 »	
	15 »	590,1 »	1,440	21,60 »	
0,0125 m.	50 »	411,4 »	0,6990	34,95 »	34,96 »
	40 »	466,2 »	0,8734	34,94 »	
	30 »	538,2 »	1,166	34,98 »	
	25 »	583,0 »	1,398	34,96 »	
0,00625 m.	80 »	422,1 »	0,7304	58,43 »	58,47 »
	70 »	455,1 »	0,8352	58,46 »	
	50 »	539,2 »	1,170	58,50 »	
	40 »	593,9 »	1,462	58,48 »	

Tableau XXVI.

Température 25°.

Solutions	r moy.	$x = \frac{0,0971}{r}$	$\lambda_v = x \cdot V$	$\lambda\infty = 375$		$\lambda\infty = 355$	
				α_1	K_1	α_1	K_1
0,100 m	9,08 ω	0,01069	106,9	0,2851	$1,14 \cdot 10^{-2}$	0,3011	$1,295 \cdot 10^{-2}$
0,050 »	13,86 »	0,00700	140,0	0,3735	1,12 »	0,3945	1,285 »
0,025 »	21,62 »	0,00449	179,7	0,4790	1,10 »	0,506	1,295 »
0,0125 »	34,96 »	0,00277	222,2	0,592	1,08 »	0,626	1,310 »
0,00625 »	58,47 »	0,00166	265,6	0,708	1,08 »	0,748	1,385 »

La valeur de la première constante de dissociation de l'acide mésoxalique, à 25°, est égale à :

$$K_1 = 1,10 \cdot 10^{-2} \quad \text{si} \quad \lambda\infty = 375,$$

ou à

$$K_1 = 1,30 \cdot 10^{-2} \quad \text{si} \quad \lambda\infty = 355.$$

L'acide mésoxalique est un peu moins fort que l'acide oxalique, dont la constante de dissociation K_1 est égale à $3,8 \cdot 10^{-2}$ à 25°.

Aucune correction n'est intervenue dans l'application de la règle d'Ostwald Il est certain cependant que la mobilité de l'anion d'un acide organique ne dépend pas seulement du nombre d'atomes qu'il contient, mais aussi de sa constitution. La conductibilité moléculaire limite de l'acide mésoxalique diffère sans doute de 375; sa valeur exacte est probablement un peu plus faible.

La valeur obtenue graphiquement paraît être déterminée avec une approximation satisfaisante [1]), et c'est cette valeur,

[1]) En effet, les valeurs de $\frac{\lambda_v}{V}$ sont situées assez exactement sur une droite, exception faite de la valeur correspondant à la solution la plus diluée, dans laquelle la deuxième dissociation n'est certainement plus négligeable.

($K_1 = 1{,}30 \cdot 10^{-2}$), qui entre dans les calculs effectués précédemment (voir p. 30, 41 et 45) Si l'on admet que $K_1 = 1{,}10 \cdot 10^{-2}$, les résultats ne sont pas très différents et ne modifient pas les conclusions qui en ont été tirées.

Deuxième constante K_2

La valeur de la deuxième constante de dissociation est donnée par la relation :

$$K_2 = \frac{[A''] \cdot [H^{\cdot}]}{[AH']} \quad .$$

Elle se détermine fréquemment par la méthode de Bredig et Frænkel, basée sur la décomposition catalytique du diazoacétate d'éthyle.

La vitesse de la réaction

$$N_2CH \cdot COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow N_2 + CH_2OH \cdot COOC_2H_5$$

est à peu près proportionnelle à la concentration des ions $H^{\cdot}$.

Si l'on désigne par k_1 le coefficient de vitesse des réactions monomoléculaires, donné par la formule :

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad ,$$

a représentant le volume total d'azote dégagé
et x le volume dégagé au temps t,
on aura donc :

$$k_1 = k_H [H^{\cdot}] \quad .$$

Le facteur de proportionnalité k_H varie un peu avec la concentration des ions $H^{\cdot}$, mais a, en général, une valeur voisine de 36.

La préparation du diazoacétate d'éthyle a été faite selon les indications de Duboux et Favre [1]).

---

[1]) R. Favre, Thèse, Lausanne, 1936.

Une solution de chlorhydrate de glycocollate d'éthyle est mélangée à une solution concentrée d'azotite de sodium. On ajoute, par petites quantités successives, de l'acide sulfurique dilué, et on agite. Après chaque addition d'acide, le diazoacétate d'éthyle formé est extrait à l'éther. Les différentes fractions éthérées sont réunies, et l'éther chassé au bain-marie.

On agite ensuite fortement l'ester diazoacétique additionné de son volume d'eau de baryte, et on soumet l'émulsion à une distillation à la vapeur d'eau, sous pression réduite.

Le diazoacétate est dissous dans de l'éther absolu fraîchement distillé, et conservé pendant plusieurs jours sur du chlorure de calcium anhydre.

On prélève, selon les besoins, une partie de cette solution et, après avoir chassé l'éther, on distille le diazoacétate qui bout à 50° sous une pression de 12 à 15 m/m de mercure.

Les mesures de vitesse de décomposition ont été faites à 25°. Le dispositif expérimental utilisé était tout à fait semblable à celui qui a été décrit par Duboux et Favre [1]).

Deux petits ballons à long col, en verre d'Iéna, contenaient chacun 20 cm³ de solution étudiée et 0,15 cm³ d'ester diazoacétique. Ils étaient fixés à une tige métallique mue par un moteur, et plongeaient entièrement dans le thermostat. L'azote se dégageant dans la réaction était conduit, par de minces tuyaux de caoutchouc, dans des tubes gradués entourés de manchons contenant de l'eau maintenue à 23°. Lorsque la moitié à peu près de l'ester diazoacétique était décomposée, les ballons étaient chauffés à 70° - 75°, pendant environ une heure, puis replongés dans le thermostat ; le volume total d'azote était ainsi connu plus rapidement.

La pureté du diazoacétate a été contrôlée dans une expérience faite avec une solution 0,003255 n d'acide benzoïque, et dont les résultats sont reproduits dans le tableau XXVII.

---

[1]) loc. cit.

Tableau XXVII.

Solution C_6H_5COOH 0,003255 n. Température 25°.

Temps minutes	x	a - x	$k_1 \cdot 10^3$
0	4,10	29,15	15,32
5	6,25	27,00	15,96
10	8,32	24,93	15,61
17	10,90	22,35	15,53
24	13,20	20,05	15,91
34	16,15	17,10	
∞	33,25		

k_1 moy. $= 15,67 \cdot 10^{-3}$

La valeur $k_1 = 15,67 \cdot 10^{-3}$ est peu différente de celle que Duboux et Favre [1]) ont obtenue dans les mêmes conditions, soit : $k_1 = 15,41 \cdot 10^{-3}$.

Les auteurs qui ont déterminé des constantes de dissociation K_2 d'acides organiques par la méthode de Bredig, ont utilisé en général des mélanges d'acide et de sel acide. Dans ces conditions, $k_H = 36,8$ d'après Duboux et Frommelt [2]). Pour que la décomposition du diazoacétate ne soit pas trop rapide, ces mélanges doivent, en général, être très dilués (environ 0,001 m). Il résulte alors d'une petite indétermination dans la concentration de l'acide AH_2, une indétermination dans la concentration des ions AH' et, par suite, dans celle des ions A'' et H·, qui peut avoir une influence sensible sur la valeur de la constante de dissociation K_2. Il est préférable d'opérer avec des mélanges de sel neutre et de sel acide, dans lesquels les concentrations des ions AH' et A'' sont fortes relativement à celle des ions H·.

Trois solutions de mésoxalates neutre et acide ont été étudiées; elles ont été préparées en mélangeant en proportions variables, de l'acide mésoxalique et du mésoxalate de sodium.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau XXVIII.

---

[1]) loc. cit. et Helv. 19, 1181 (1936).
[2]) J. Chim. phys. 24, 254 (1927).

Tableau XXVIII.

Température 25°.

Solutions	Temps minutes	I			II		
		x	a - x	$k_1 \cdot 10^3$	x	a - x	$k_1 \cdot 10^3$
AHNa 0,00333 m ANa_2 0,00667 m	0	3,53	29,17		3,97	31,83	
	40	6,98	25,72	3,18	7,72	28,08	3,14
	70	9,12	23,58	2,97	10,03	25,77	2,86
	100	10,96	21,74	2,63	12,00	23,80	2,65
	140	12,96	19,74	2,42	14,10	21,70	2,31
	200	15,24	17,46	2,05			
	∞	32,70			35,80		
AHNa 0,00500 m ANa_2 0,00500 m	0	4,30	32,20		4,10	31,73	
	15	7,07	29,43	6,01	6,83	29,00	5,99
	30	9,53	26,97	5,83	9,23	26,60	5,76
	50	12,30	24,20	5,43	12,00	23,83	5,51
	70	14,74	21,76	5,09	14,40	21,43	5,29
	90	16,80	19,70	4,97	16,40	19,43	4,90
	∞	36,50			35,83		
AHNa 0,00667 m ANa_2 0,00333 m	0	4,04	36,13		3,90	31,78	
	10	7,52	32,65	10,14	6,95	28,73	10,12
	20	10,53	29,64	9,68	9,70	25,98	10,07
	30	13,18	26,99	9,38	12,08	23,60	9,61
	45	16,65	23,52	9,19	15,15	20,53	9,29
	60	19,63	20,54	9,04	17,80	17,88	9,21
	∞	40,17			35,68		

On remarque que dans le cours de la réaction, la valeur du coefficient de vitesse k_1 diminue assez fortement, et d'autant plus que la concentration des ions H· est plus faible.

Au cours de mesures faites antérieurement dans des solutions analogues, préparées en ajoutant de l'acide chlorhydrique au mésoxalate de sodium, une décroissance de k_1 encore plus forte a été observée ; et il a été constaté qu'elle est liée à une diminution de la concentration des ions H·.

Cette diminution de l'acidité pouvait être attribuée à une décomposition de l'acide mésoxalique en gaz carbonique et acide glyoxylique, selon l'équation :

$$COOH \cdot CO \cdot COOH \longrightarrow CO_2 + CHO \cdot COOH$$

L'expérience suivante a été faite en vue de vérifier cette hypothèse :

Un ballon muni de deux tubulures et relié à une trompe à eau, contenait 50 cm³ de mésoxalate de sodium 0,1 m acidulés par de l'acide chlorhydrique, et 0,5 cm³ d'ester diazoacétique. Un lent courant d'air, débarrassé de son gaz carbonique, passait à travers le liquide, puis dans un appareil à absorption rempli d'eau de chaux destinée à retenir le gaz carbonique provenant, le cas échéant, de la décomposition de l'acide mésoxalique. Après l'opération, faite à 25°-30° et poursuivie pendant une heure, le titre de l'eau de chaux n'avait pas varié.

Il ne se produit donc pas, dans nos conditions d'expérience, de décomposition de l'acide mésoxalique.

Des travaux, dont nous avons eu connaissance plus tard, donnent une explication de l'anomalie observée.

Curtius [1]) a constaté que dans la décomposition du diazoacétate d'éthyle en présence d'acides halogénhydriques il se forme, à côté du glycolate d'éthyle $CH_2OH \cdot COOC_2H_5$, le corps $CH_2hal \cdot COOC_2H_5$. Ainsi, lorsque la solution contient des ions Cl', la réaction catalysée par les ions H· est accompagnée par le phénomène secondaire représenté par l'équation :

$$N_2CH \cdot COOC_2H_5 + Cl' + H^{\cdot} \longrightarrow CH_2Cl \cdot COOC_2H_5 + N_2$$

et dans lequel les ions H· disparaissent.

Cette réaction a été étudiée en particulier par Bredig et Ripley [2]), qui ont observé un phénomène semblable avec les ions NO_3' et SO_4''.

Il est vraisemblable que ce phénomène est plus général et qu'il est aussi la cause de la décroissance de k_1 qui a été observée en opérant avec des solutions exemptes d'ions Cl' (tableau XXVIII). Cela serait en accord avec le fait que la diminution de k_1 est la plus marquée dans la solution la moins acide.

Il est clair que si le diazoacétate est décomposé dans deux réactions simultanées, la vitesse de la réaction globale sera, au début, plus grande que celle de la décomposition catalysée par les

---

[1]) B **17**, 955 (1884).
[2]) B **40**, 4015 (1907).

ions H·. En basant le calcul sur les valeurs initiales de k_1 données dans le tableau XXVIII, on obtient donc des valeurs trop fortes de la constante de dissociation K_2 (voir tableau XXX).

Une valeur plus exacte a été déterminée par des mesures potentiométriques.

Trois solutions tout à fait semblables à celles qui ont été étudiées précédemment, ont été préparées par addition d'acide chlorhydrique à du mésoxalate de sodium. Elles ont été comparées à une solution 0,01n d'acide chlorhydrique, dans des piles constituées par des électrodes à quinhydrone.

Pour supprimer la force électromotrice de diffusion, une solution saturée de chlorure de potassium a été intercalée entre les solutions électrodiques. Les mesures ont été répétées avec la solution intermédiaire étendue de son volume d'eau.

Le tableau XXIX contient les résultats des mesures faites à 20°.

La concentration des ions H· dans les solutions étudiées a été calculée au moyen de l'expression des forces électromotrices des piles de concentration :

$$\pi = 0{,}000198\ T \log \frac{c_1}{c_2} \quad .$$

Si l'on suppose que l'acide chlorhydrique est complètement dissocié, la f. e. m. de chaque pile est égale à :

$$\pi = 0{,}0580 \log \frac{0{,}01}{c_2} \quad ,$$

où c_2 désigne la concentration des ions H· dans la solution étudiée. On en tire :

$$\log c_2 = -\left(\frac{\pi}{0{,}0580} + 2\right) \quad .$$

La constance de dissociation K_2 a été calculée au moyen de la relation :

$$K_2 = \frac{[H^{\cdot}]\,([H^{\cdot}] + K_1 - b)}{2b - K_1}\ , \text{ où } b = K_1 \frac{C}{S + [H^{\cdot}]} \quad ,$$

C désignant la concentration totale du mésoxalate (sel acide + sel neutre), et S la concentration des ions Na·.

Cette formule, établie par Duboux [1]), s'applique au cas d'un diacide AH_2 partiellement neutralisé, si l'on suppose que les sels AM_2 et AHM sont complètement dissociés en ions A'', AH' et M·.

---

[1]) J. Chim. phys. **19**, 179 (1921).

Tableau XXIX. Température 20°.

Piles				π mesurée	[H·]
+ Pt	ClK	− Pt	AHNa 0,00333 m ANa₂ 0,00667 m ClNa 0,00333 m	a) 0,1260 v b) 0,1262 v	0,0000687 n
ClH 0,010 n quinhydrone	a) sol. sat. b) sol. ½ - sat.	sol. étudiée quinhydrone	AHNa 0,00500 m ANa₂ 0,00500 m ClNa 0,00500 m	a) 0,1087 v b) 0,1088 v	0,000133 n
			AHNa 0,00667 m ANa₂ 0,00333 m ClNa 0,00667 m	a) 0,0916 v b) 0,0915 v	0,000264 n

Dans le tableau XXX sont rassemblés les valeurs de K_2 correspondant aux concentratlons d'ions H· déterminées par la méthode de Bredig ($[H^{\cdot}]_{cat.}$) et par les mesures de forces électromotrices ($[H^{\cdot}]_{\pi}$).

Tableau XXX.

Solutions	$[H^{\cdot}]_{cat.} = \frac{k_1}{36,8}$	K_2 $K_1 = 0,0110$	K_2 $K_1 = 0,0130$	$[H^{\cdot}]_{\pi}$	K_2 $K_1 = 0,0110$	K_2 $K_1 = 0,0130$
AHNa 0,00333 m ANa₂ 0,00667 m	0,000086 n	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	0,0000687 n	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$
AHNa 0,00500 m ANa₂ 0,00500 m	0,000163 n	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	0,000133 n	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$
AHNa 0,00667 m ANa₂ 0,00333 m	0,000275 n	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	0,000264 n	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$

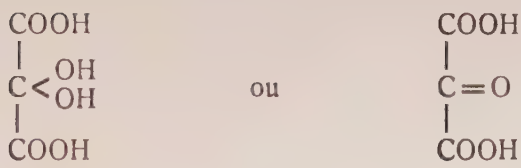
Il y a lieu de penser, ainsi qu'on l'a déjà vu (p. 57), que le svaleurs de K_2 contenues dans les troisième et quatrième colonnes du tableau XXX sont trop fortes. Si l'on ne tient compte que des résultats des mesures potentiométriques, la deuxième constante de dissociation de l'acide mésoxalique à 20°, a la valeur :

$$K_2 = 1,52 \cdot 10^{-4} \quad \text{si } K_1 = 1,10 \cdot 10^{-2} \ ,$$
$$\text{ou } K_2 = 1,51 \cdot 10^{-4} \quad \text{si } K_1 = 1,30 \cdot 10^{-2} \ .$$

Spectre d'absorption de l'acide mésoxalique

L'acide mésoxalique forme l'hydrate $C_3O_5H_2$, H_2O, et l'on admet en général que la molécule d'eau est fixée sur le groupe cétonique de la molécule de l'acide.

Suivant que sa formule de constitution est :



son spectre d'absorption sera différent.

Les groupes carboxyliques et cétoniques présentent des régions d'absorption bien déterminées dans l'ultra-violet, et qui sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde si ces groupes sont voisins dans la molécule [1]).

Les courbes d'absorption des acides-cétones présentent un maximum suivi d'un minimum.

Si l'acide mésoxalique a, en solution aqueuse, la formule de constitution cétonique, on pourrait s'attendre à ce que son spectre d'absorption soit semblable à celui de l'acide pyruvique, ($CH_3 \cdot CO \cdot COOH$). Il devrait ainsi présenter un maximum d'absorption pour une longueur d'onde plus grande que 3306 Å (acide pyruvique) [2]), en raison de la présence dans sa molécule du deuxième groupe carboxylique.

---

[1]) V. Henri, Etudes de Photochimie, p. 174, Paris 1919.
[2]) V. Henri, loc. cit. p. 176 et 210.

La première des formules de constitution données plus haut laisserait plutôt prévoir une courbe d'absorption analogue à celle de l'acide oxalique, qui ne présente pas de maximum, mais un point d'inflexion pour $\lambda = 2496$ Å.

Le spectre de l'acide mésoxalique a été étudié à l'aide d'un spectrographe Zeiss.

La source lumineuse consistait en un arc au tungstène.

Une solution aqueuse d'acide mésoxalique 0,005 m était contenue dans un tube de Baly, et des photographies du spectre ont été prises sur une plaque « Silbereosin Perutz », pour des épaisseurs variables de solution. Le temps de pose était de 5 minutes.

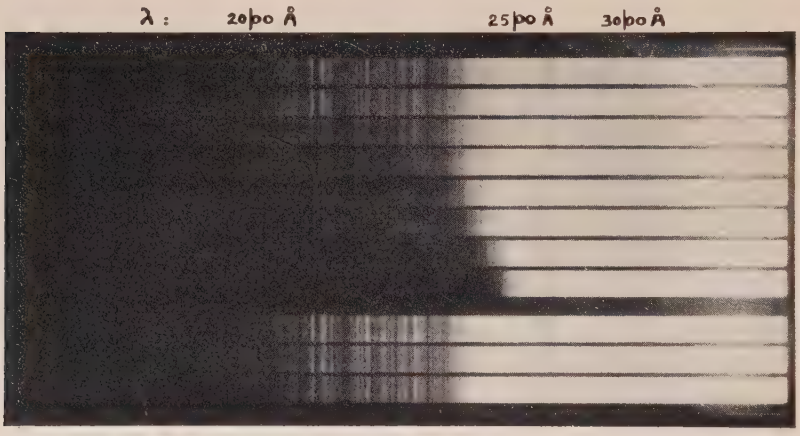


Fig. 2.

Sur le positif ci-dessus sont reproduits de haut en bas : l'échelle des longueurs d'onde,
le spectre de la source lumineuse,
le spectre d'absorption de la solution, pour les épaisseurs suivantes : 0,1 cm., 0,2 cm., 0,4 cm., 0,8 cm., 1,6 cm., 3,2 cm., 6,4 cm.,
et enfin le spectre de l'eau distillée pour les épaisseurs : 0,2 cm., 1,6 cm. et 6,4 cm.

On n'observe pas de bande d'absorption dans le voisinage de $\lambda = 3300$ Å. Cela semblerait indiquer qu'en solution aqueuse l'acide mésoxalique n'a pas la formule cétonique.

On remarque, par contre, une bande d'absorption dans la région comprise entre 2000 et 2200 Å, et l'on peut, d'après les photographies obtenues, tracer approximativement la courbe d'absorption (fig. 3).

En ordonnées ont été portés les logarithmes des inverses des épaisseurs *e* de solution, qui sont proportionnels aux logarithmes du coefficient d'extinction moléculaire *E*.

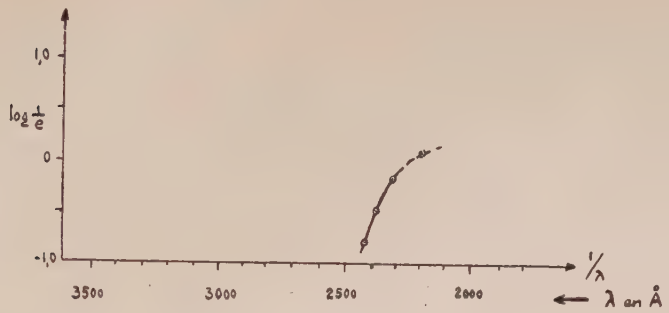


fig. 3

La position de la bande d'absorption pourrait être fixée par des mesures quantitatives. Cependant, celles que nous avons tenté d'effectuer avec un spectrophotomètre Zeiss ont dû être abandonnées, l'appareil dont nous disposions absorbant complètement les radiations intéressantes.

RÉSUMÉ

Action des halogènes sur le mésoxalate de sodium ou l'acide mésoxalique

Les halogènes oxydent le mésoxalate de sodium et l'acide mésoxalique. Une expérience faite avec le brome a montré que la réaction s'effectue selon l'équation :

$$C_2O_5Na_2 + 2\,Br_2 + H_2O \longrightarrow 2\,BrNa + 2\,BrH + 2\,CO_2 \quad .$$

Les actions de l'iode ou du brome sur le mésoxalate de sodium, et du chlore sur l'acide mésoxalique, en solutions aqueuses, ont été étudiées à l'obscurité ; celle du brome a fait, en outre, l'objet de quelques mesures à la lumière.

Réactions thermiques

La réaction de l'iode avec le mésoxalate de sodium est monomoléculaire par rapport au mésoxalate ; elle est monomoléculaire par rapport à l'iode, pour de faibles concentrations d'iodure, et devient semimoléculaire quand $[I^-] = 0{,}40$ n. ; elle est ralentie par l'iodure de potassium (ordre variable, compris entre —1 et —2, et tendant vers —2 quand $[I^-]$ croît), et par les ions H^+ (ordre variable, compris entre —1 et 0, tendant vers 0 quand $[H^+]$ croît).

Le coefficient thermique est égal à 3,40 entre 70° et 80°.

La vitesse de la réaction du brome avec le mésoxalate de sodium est proportionnelle à la concentration du mésoxalate et à celle du brome ; elle est retardée par le bromure de potassium (ordre égal à —1,65) et par les ions H^+ (ordre variable compris entre —1 et —2).

Le coefficient thermique moyen, dans l'intervalle de température de 0° à 30°, est égal à 4,44.

On peut conclure de ces faits que les deux réactions se font simultanément par deux processus :

1°, action de l'acide hypoiodeux ou de l'acide hypobromeux,

2°, action de l'iode atomique ou du brome moléculaire ou atomique.

Il y a analogie entre les actions de l'iode sur le mésoxalate de sodium ou sur l'oxalate de potassium, autorisant une interprétation semblable des deux phénomènes. Par contre, aucune hypothèse satisfaisante n'a permis de rendre compte des faits observés dans l'action du brome.

La vitesse de l'action du chlore sur l'acide mésoxalique est proportionnelle à la concentration de l'acide et à celle du chlore ; elle est inversement proportionnelle à la concentration des ions Cl' et au carré de celle des ions H· (quand $[H^{\cdot}] > 0{,}10$ n).

On peut en conclure que seul l'acide hypochloreux agit, et qu'il oxyde essentiellement les ions C_3O_5H', montrant ainsi une analogie avec l'action de l'iode sur l'acide oxalique.

Le coefficient thermique entre 0° et 20° est égal à 3,55.

Réaction photochimique

L'influence de la lumière sur l'oxydation du mésoxalate par l'iode est très faible. Elle a été étudiée sur l'oxydation par le brome, sur laquelle elle est plus marquée.

Dans le cas d'une faible absorption de la lumière, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du mésoxalate, et à la racine carrée de celle du brome ; elle n'est que faiblement ralentie par le bromure de potassium (ordre voisin de —0,3) ; elle est enfin proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

L'expression de la vitesse est semblable à celle qui a été obtenue pour la réaction photochimique du brome avec l'oxalate de potassium. On peut en conclure que le brome agit, à la lumière, sur l'oxalate de potassium ou sur le mésoxalate de sodium, d'une manière analogue. La lumière active les molécules Br_2 et les ions Br_3'.

Constantes de dissociation de l'acide mésoxalique

La première constante de dissociation électrolytique K_1 a été déterminée à 25° par des mesures de conductibilité électrique. En appliquant la règle d'Ostwald, on trouve pour la conductibilité moléculaire limite la valeur $\lambda_\infty = 375$. K_1 est alors égal à $1{,}10 \cdot 10^{-2}$.

La valeur de λ_∞ déduite de nos mesures, par extrapolation, est égale à 355, et par suite $K_1 = 1{,}30 \cdot 10^{-2}$.

La deuxième constante de dissociation K_2 n'a pu être déterminée par la méthode de la décomposition catalytique du diazoacétate d'éthyle, en raison de phénomènes secondaires qui accompagnent la catalyse par les ions $H^{\cdot}$.

Le calcul, basé sur des mesures potentiométriques faites à 20°, donne les valeurs $K_2 = 1{,}52 \cdot 10^{-4}$ si $K_1 = 1{,}10 \cdot 10^{-2}$,
ou $K_2 = 1{,}51 \cdot 10^{-4}$ si $K_1 = 1{,}30 \cdot 10^{-2}$.

Spectre d'absorption de l'acide mésoxalique

Bien que des mesures quantitatives n'aient pu être faites, les photographies obtenues paraissent indiquer que l'acide mésoxalique n'a pas, en solution aqueuse, la constitution cétonique, mais que sa formule est $COOH \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel, durant les années 1936, 1937 et 1938.